

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

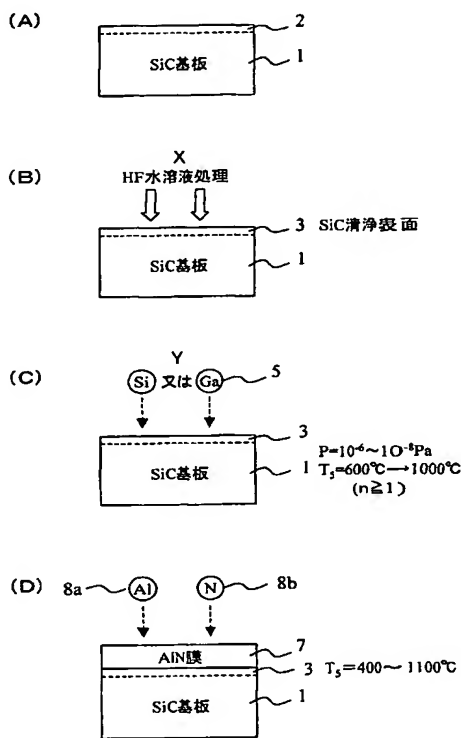
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/084283 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/203
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003689
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-076044 2003 年 3 月 19 日 (19.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 淳 (SUDA, Jun) [JP/JP]; 〒5200852 滋賀県大津市田辺町 3 - 1 9 Shiga (JP). 松波 弘之 (MATSUNAMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6148351 京都府八幡市西山足立 1 - 9 Kyoto (JP). 小野島 紀夫 (ONOJIMA, Norio) [JP/JP]; 〒6158252 京都府京都市西京区御陵北山下町 3 - 2 2 0 1 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5森ビル 3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
- [続葉有]

(54) Title: METHOD OF GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(54) 発明の名称: 半導体結晶成長方法



1...SiC SUBSTRATE
3...SiC CLEANED SURFACE
7...ALN FILM
X...TREATMENT WITH HF AQ. SOLN.
Y...OR

(57) Abstract: SiC is an extremely stable substance, so that it is difficult to control the surface condition of SiC for one suitable for crystal growth by means of common Group III nitride crystal growing apparatus. Thus, the following treatment is performed. The surface of SiC substrate (1) is formed into a step-terrace structure by heat treatment in an atmosphere of HCl gas. The surface of SiC substrate (1) is sequentially subjected to royal water, hydrochloric acid and hydrofluoric acid treatments so as to etch a silicon oxide film slightly formed on the surface of SiC substrate (1), thereby producing SiC cleaned surface (3) at the substrate surface. The SiC substrate (1) is secured in a high vacuum apparatus, and ultrahigh vacuum condition (e.g., 10⁻⁶ to 10⁻⁸ Pa) is held inside the apparatus. In ultrahigh vacuum condition, for example, a process comprising irradiating Ga atom beams (5) at time t1 at 800°C or below and conducting heat treatment at 800°C or above is repeated at least once. The temperature is set for AlN film growing temperature, and in ultrahigh vacuum condition the surface (3) of SiC substrate is irradiated in advance with Al atom (8a). Thereafter, N atom (8b) is fed thereto.

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

補正されたクレーム・説明書の公開日: 2004 年12 月16 日

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

S i Cは極めて安定な物質であり、通常のⅢ族窒化物の結晶成長装置では、S i C表面状態を結晶成長に適した状態に制御することが困難である。そこで、以下の処理を行った。

H C l ガス雰囲気中で熱処理を行ってS i C基板1の表面をステップーテラス構造にし、S i C基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行ってS i C基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜をエッチングして基板表面にはS i C清浄表面3を形成し、S i C基板1を高真空装置内に取り付け、超高真空状態（例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ P a）に保持した。超高真空状態において、例えば800℃以下でG a原子ビーム5を時間t1において照射し800℃以上で熱処理を行うプロセスを、少なくとも1回以上繰り返し、A l N膜の成長温度に設定し、超高真空状態でA l原子8aをS i C基板表面3に対して先行照射し、その後、N原子8bを供給する。

補正書の請求の範囲

[2004年8月18日(18.08.04)国際事務局受理：
出願当初の請求の範囲3, 4, 6及び8は補正された；他の請求の範囲は変更なし。]

1. SiC表面にステップテラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、

高真空下においてSi又はGaを照射した後、高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後に、Ⅲ族窒化物を成長する工程を有する結晶成長方法。

2. 前記Ⅲ族窒化物を成長する工程を、前記高温加熱を行う工程における基板温度よりも低温で行うことを特徴とする請求項1に記載の結晶成長方法。

3. (補正後) 表面の酸化膜を除去し平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、

高真空下においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、Ⅲ族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程とを有する結晶成長方法。

4. (補正後) 表面の酸化膜を除去し平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、

高真空下においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、前記SiC表面上における前記Ⅲ族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御元素を先行して供給する工程と、

Ⅲ族元素と窒素とを供給し、続いて、前記表面制御元素の供給を停止する工程とを有する結晶成長方法。

5. 前記表面制御元素は、Ga又はInであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の結晶成長方法。

6. (補正後) SiC表面を、ステップテラス構造に制御する工程と、

酸素分圧を減圧した雰囲気下においてフッ酸を含む溶液を用いて表面の酸化膜を除去し、Ⅲ族窒化物を成長する工程とを有する結晶成長方法。

7. 前記SiC表面は、(0001)Si又は(000-1)C面に対して0から15°までのオフセット角を有していることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の結晶成長方法。

8. (補正後) S i C層と、
A l N層と、
前記S i C層と前記A l N層との間に残留するG a原子又はI n原子と
を有する積層構造。

条約19条に基づく説明書

(1) 請求の範囲第3項、第4項では、平坦かつ正常なSiC表面を形成する際に、表面の酸化膜を除去する工程を具備している旨を明確にした。本願明細書には、「次に、図1(B)に示すように、大気中に取り出したSiC基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行った。フッ酸処理により、SiC基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜を除去することができる。基板表面にはSiC清浄表面3が形成されている。以下略（明細書の第6頁の24から27行）」と記載されている。

(2) 請求の範囲第6項において、表面の酸化膜を除去する工程がフッ酸を含む溶液を用いて行われる旨を明確にした。本願明細書には、「図9(B)に示すようにフッ酸を含む水溶液によりSiC基板41の表面43を清浄し、酸素にふれることなくMBE試料導入部に入れ高真空に排気し、図9(C)に示すように、他の実施の形態による結晶成長方法と同様にMBE装置内の高真空下 ($P = 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ Pa}$) において、AlN膜51を成長する。以下略（明細書の第13頁の24から28行）」と記載されている。

(3) 請求の範囲第8項において、III族窒化物がAlNである旨を限定した。SiC層上にAlN層が形成される際、AlN層の形成前にGa原子ビームを照射する旨（図1、明細書第7頁から12頁、明細書第13頁第8行）が記載されている。